

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-002929

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.Cl.

C08F 8/04
C08G 61/08

(21)Application number : 05-168392

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.1993

(72)Inventor : IIO AKIRA
YOSHINARI MASAJI
OSHIMA NOBORU**(54) PRODUCTION OF HYDROGENATED RING-OPENING POLYMER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a hydrogenated ring-opening polymer at a high degree of hydrogenation by hydrogenating nonarom. carbon-carbon double bonds of a ring-opening norbornene polymer in the presence of a hydrogenation catalyst contg. a specific ruthenium compd.

CONSTITUTION: A norbornene deriv. of formula I (wherein A and B are each H or a 1-10C hydrocarbon group; X and Y and each, H halogen, or a monovalent org. group, and m is 0 or 1) alone or together with a copolymerizable monomer is subjected to ring-opening polymn. to give a ring-opening polymer. Then, nonarom. carbon-carbon double bonds of the polymer are hydrogenated in the presence of a hydrogenation catalyst comprising a ruthenium compd. of formula II (wherein Q is halogen; T is CO, NO, etc.; and Z is PR₁R₂R₃ wherein, R₁, R₂ and R₃ are each alkyl, etc.), an alkali metal compd. of formula III (wherein R₄ is alkyl, etc.; and M₁ is Li, Na, or K), and an organoaluminum compd. of formula IV (wherein R₅, R₆, and R₇ are each alkyl, etc.), giving the objective polymer.



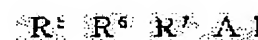
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-2929

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/04	M G B			
C 0 8 G 61/08	N L H			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-168392

(22) 出願日 平成5年(1993)6月16日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 飯尾 章

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 吉成 正司

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 大嶋 昇

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

(54) 【発明の名称】 開環重合体水素化物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、高い水素化率の水素化反応を行うことのできる、開環重合体水素化物の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体またはこの単量体およびこれと共重合可能な共重合性単量体を開環重合させて得られる開環重合体中に存在する非芳香族性炭素-炭素間二重結合を水素化触媒の存在下に水素化することにより開環重合体水素化物を製造する方法において、ルテニウム化合物およびアルカリ金属化合物からなる水素化触媒、または、ルテニウム化合物、アルカリ金属化合物および有機アルミニウム化合物からなる水素化触媒を用いる。

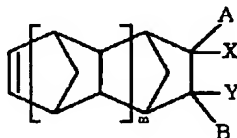
1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記化 1 で表される少なくとも 1 種のノルボルネン誘導体よりなる単量体またはこの単量体およびこれと共重合可能な共重合性単量体を開環重合させて得られる開環重合体中に存在する非芳香族性炭素-炭素間二重結合を水素化触媒の存在下に水素化することにより開環重合体水素化物を製造する方法において、

〔A〕下記一般式 (1) で表されるルテニウム化合物および下記一般式 (2) で表されるアルカリ金属化合物からなる水素化触媒、または、〔B〕下記一般式 (1) で表されるルテニウム化合物、下記一般式 (2) で表されるアルカリ金属化合物および下記一般式 (3) で表される有機アルミニウム化合物からなる水素化触媒を用いることを特徴とする開環重合体水素化物の製造方法。

【化 1】



〔化 1 中、A および B は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であり、X および Y は水素原子、ハロゲン原子または一価の有機基を示し、m は 0 または 1 である。〕

一般式 (1) : $R^u H_k Q_n T_p Z_q$

〔式中、Q はハロゲン原子を示し、T は CO、NO および CH_3 、 $COCH_2$ 、 $COCH_3$ から選ばれた 1 種以上の原子団を示し、Z は PR^1 、 R^2 、 R^3 (R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ同一もしくは異なるアルキル基、アルケニル基またはフェニル基を示す。) を示し、k は 0、1 または 2 であり、n は 0、1 または 2 であり、p は 1 または 2 であり、q は 2 または 3 である。〕

一般式 (2) : $R^4 M^1$

〔式中、 R^4 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはフェノキシ基を示し、 M^1 はリチウム原子、ナトリウム原子またはカリウム原子を示す。〕

一般式 (3) : $R^5 R^6 R^7 Al$

〔式中、 R^5 はアルキル基またはアリール基を示し、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同一もしくは異なるアルキル基、アリール基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子または水素原子を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、開環重合体水素化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ノルボルネン誘導体の開環重合体 (開環共重合体を含む。以下について同じ。) の水素化物は、優れた光学特性および耐熱性を有する透明樹脂として有用なものであり、各種の開環重合体水素化物およびその

2

製造方法が提案されている。

【0003】 斯かる開環重合体水素化物として、例えば 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセンを W、Mo、Re、Ti などの遷移金属化合物から選ばれた重合触媒、あるいは前記の遷移金属と、Li、Mg、Al、Sn などの有機金属化合物とを組み合わせてなる重合触媒の存在下で開環重合反応を行って得られる開環重合体を更に水素化して得られる開環重合体水素化物が知られている。

【0004】 一方、炭素-炭素間二重結合を有する重合体を水素化する方法として、

① Ti、Co、Ni などの有機酸塩またはアセチルアセトン塩と、Li、Mg、Al、Sn などの有機金属化合物を組み合わせてなる、いわゆるチグラータタイプの均一系触媒を用いる方法、

② パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属をカーボン、アルミナ、シリカ・アルミナ、ケイソウ土などの担体に担持してなる担持型貴金属系触媒を用いる方法、

③ ニッケルなどの卑金属を用いた固体触媒を用いる方法、

④ Rh、Ru などの貴金属錯体触媒を用いる方法などが知られている。

【0005】 しかしながら、これらの方法は、いずれも、工業的には十分に満足すべきものではない。すなわち、①の方法は、不均一系反応である②の方法に比して、少量の触媒でしかも低い反応温度と低い水素圧の穏やかな水素化反応条件で反応が進行する特長があるが、この①の方法においては、触媒が空気、水、その他の極性化合物によって失活しやすく、このため、失活の原因となる物質を予め除去したり、水素化反応それ自体を空気や水を十分に遮断した状態で行う必要があるなど、取扱いが煩雑である。しかも極性の大きい溶媒を使用する場合には反応活性が低下するため、使用することのできる溶媒の範囲に制約がある。

【0006】 特に極性置換基を有するノルボルネン系重合体などの極性基を有する重合体を水素化する場合において必要とされる、当該重合体に対して高い溶解性を有ししかも十分に高い反応活性が維持される溶媒の選択は、實際上、困難である。

【0007】 上記②の方法は、水素化されるべき重合体が極性基を有するものであっても水素化率が低下することがなく、水素化反応系に水が存在しても反応活性に大きな影響を与えず、更に使用に供した触媒を単に濾過するだけで簡単に回収することができる利点があるが、反面、高い水素化率を得るためには多量の触媒を使用することが必要であり、また触媒の寿命が極めて短く、例えば水素化反応をバッチ式で行って触媒を再使用すると、第二回目の水素化率は第一回目の水素化率に比して

3

大幅に低下してしまうという工業上致命的な欠点を有する。

【0008】③の方法は、使用する触媒は安価ではあるが、重合体の水素化反応においては十分な水素化率を得ることができない、という欠点を有する。

【0009】④の方法は、使用する触媒が高価であってしかもその活性が十分な高いものでなく、触媒の回収および再使用が困難であり、結局、製造コストが非常に高いものとなる、という欠点を有する。

【0010】以上のように、上記の方法はいずれも工業的に実施する上で必ずしも好適な方法ではなく、具体的な重合体水素化物の性質などに応じて各種の触媒系が選択されているのが実情である。

【0011】また、例えば④の方法において、貴金属元素の中では比較的安価なRu金属の特定の錯体を用いる技術が報告されている（特開昭64-45403号公報、特開昭64-45404号公報、特開平1-113407号公報参照）。これらの技術は、共役ジエン化合物の重合体を水素化するためのものであるが、当該水素化触媒は、工業的な実施という観点から十分な活性を有するものではないため、例えば水素化されるべき重合体に対して、Ru金属として約800ppmもの多量の触媒を使用する必要がある。また、水素化反応のための重合体の溶液の濃度が低く制限され、従ってこの点においても有利な方法ということとはできない。

【0012】以上のように、これら①～④の方法において用いられている水素化触媒は常に良好な触媒作用を発揮するものではなく、水素化されるべき重合体の種類、水素化反応の条件などによって実際に得られる触媒効率が異なり、ある重合体に対して高い水素化率が達成されるからといって、他の重合体に対しても同様の水素化率が期待できるものではない。

【0013】特に、重合体が水素化されるべき炭素-炭素間二重結合の近傍に大きな原子団による基を有するテトラシクロドデセン化合物の開環重合体である場合には、嵩高いトリシクロドデカン環が存在するため、立体障害が大きくて高い水素化率で水素化させることは困難とされていた。

【0014】このような事情に基づいて、本発明者らは、先に、極性基を有する特定のテトラシクロドデセン化合物の開環重合体であっても、これを高い水素化率で水素化することができ、しかも容易に水素化反応を実行することのできる方法として、特定のルテニウム化合物を水素化触媒として用いる開環重合体水素化物の製造方法を提案した（特開平4-202404号公報参照）。

【0015】本発明者らの提案したこの方法は、特定のテトラシクロドデセン化合物の開環重合体の水素化反応を少ない触媒使用量で実行することができる点で、上記①～④の方法に比べて優れたものである。

【0016】

4

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特定のルテニウム化合物を構成するルテニウムは、高価な貴金属であり、このような貴金属触媒の使用量が、前記開環重合体水素化物の製造コストを大きく左右することになる。

【0017】従って、特定のテトラシクロドデセン化合物の開環重合体について、高い水素化率の水素化反応をより少ない量の貴金属触媒で実行することができる触媒系の開発（開環重合体水素化物の製造方法）が強く望まれていた。

【0018】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、本発明の目的は、特定のテトラシクロドデセン化合物の開環重合体について、非常に高い水素化率の水素化反応を、従来の触媒系を用いる場合よりも少ない量の貴金属触媒で実行することができ、製造コストの点から極めて有利な開環重合体水素化物の製造方法を提供することにある。

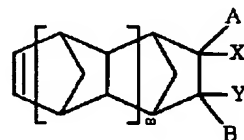
【0019】

【課題を解決するための手段】本発明の開環重合体水素化物の製造方法は、下記化2で表される少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体またはこの単量体およびこれと共重合可能な共重合性単量体を開環重合させて得られる開環重合体中に存在する非芳香族性炭素-炭素間二重結合を水素化触媒の存在下に水素化することにより開環重合体水素化物を製造する方法において、

〔A〕下記一般式（1）で表されるルテニウム化合物および下記一般式（2）で表されるアルカリ金属化合物からなる水素化触媒、または、〔B〕下記一般式（1）で表されるルテニウム化合物、下記一般式（2）で表されるアルカリ金属化合物および下記一般式（3）で表される有機アルミニウム化合物からなる水素化触媒を用いることを特徴とする。

【0020】

〔化2〕



【0021】〔化2中、AおよびBは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、XおよびYは水素原子、ハロゲン原子または一価の有機基を示し、mは0または1である。〕

【0022】一般式（1）： $RuH_k Q_n T_p Z_q$

〔式中、Qはハロゲン原子を示し、TはCO、NOおよびCH₃ COCH₂ COCH₃ から選ばれた1種以上の原子団を示し、ZはPR¹ R² R³（R¹、R²、R³はそれぞれ同一もしくは異なるアルキル基、アルケニル基またはフェニル基を示す。）を示し、kは0、1または2であり、nは0、1または2であり、pは1または

5

2であり、qは2または3である。]

【0023】一般式(2): $R^4 M^1$

【式中、 R^4 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはフェノキシ基を示し、 M^1 はリチウム原子、ナトリウム原子またはカリウム原子を示す。]

【0024】一般式(3): $R^5 R^6 R^7 A^1$

【式中、 R^5 はアルキル基またはアリール基を示し、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同一もしくは異なるアルキル基、アリール基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子または水素原子を示す。]

【0025】以下、本発明について具体的に説明する。本発明においては、特定単量体をメタセシス触媒によって開環重合して得られる開環重合体を、更に水素化させる場合において、上記一般式(1)で表されるルテニウム化合物、一般式(2)で表されるアルカリ金属化合物、および必要に応じて一般式(3)で表される有機アルミニウム化合物をそれぞれ水素化触媒として用いる。

【0026】<特定単量体>本発明によって水素化されるべき開環重合体を得るための原料として使用される特定単量体は、上記化2で表わされるノルボルネン構造を有する化合物である。

【0027】特定単量体のうち、上記化2におけるXまたはYが極性基、特に式- $(CH_2)_n COOR^8$ で表わされる基である特定単量体は、得られる重合体の水素化物が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有するものとなる点で好ましい。

【0028】上記の式において、 R^8 は炭素原子数1~12の炭化水素基である。また、nの値が小さいものほど、得られる重合体のガラス転移温度が高くなるので好ましく、更にnが0である特定単量体は、その合成が容易である点で、また、得られる重合体のガラス転移温度が高いものとなる点で好ましい。

【0029】更に、上記化2におけるAおよびBはアルキル基、特にメチル基であることが好ましく、特に、このアルキル基が、上記の- $(CH_2)_n COOR^8$ で表わされる基が結合した炭素原子と同一の炭素原子に結合されていることが好ましい。また、上記化2においてmが1である特定単量体は、ガラス転移点の高い重合体得られる点でmが0のものより好ましい。上記化2で表わされる特定単量体の具体例としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}] -8-デセン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}] -5-イコセン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}] -3-ドデセン、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカル

6

ボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、9-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、エチリデン-2-ノルボルネン、その他を挙げることができる。

10 【0030】上記の特定単量体は必ずしも単独で用いられる必要はなく、二種以上を用いて開環重合することもできる。

【0031】<共重合性単量体>開環重合体は、上記の特定単量体を単独で開環重合させたものであってもよいが、当該特定単量体と共重合性単量体とを開環重合させたものであってもよい。この場合に使用される共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}] -3-デセンなどのシクロオレフィンを挙げることができる。更にポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に特定単量体を開環重合させてもよい。そして、この場合に得られる開環重合体の水素化物は、耐衝撃性の大きい樹脂の原料として有用である。

【0032】<開環重合触媒>開環重合反応は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金などの白金族化合物の存在下に行われる。また、(a) W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表IA族元素(例えばLi、Na、Kなど)、IIA族元素(例えばMg、Caなど)、IIIB族元素(例えばZn、Cd、Hgなど)、IIIA族元素(例えばB、Alなど)、IVA族元素(例えばSi、Sn、Pbなど)あるいはIVB族元素(例えばTi、Zrなど)の化合物であって、少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒であってもよく、またこの場合に触媒の活性を高めるために、後述の添加剤(c)が添加されたものであってもよい。

【0033】(a) 成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表例としては、 $WC16$ 、 $MoCl5$ 、 $ReOCl3$ など特願平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0034】(b) 成分の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 LiH など特願平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0035】添加剤である(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、更に特開平1-240517号公報に示される化合物を使用することができる。

【0036】(a)成分と(b)成分との割合は、金属原子比で(a):(b)が、通常1:1~1:100、好ましくは1:2~1:50、更に好ましくは1:3~1:30の範囲とされる。(a)成分と(c)成分との割合は、モル比で(c):(a)が0.005:1~1

【0037】<開環重合反応溶媒>開環重合反応において用いられる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロルブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロルエタン、ヘキサメチレンジ
10
ブロミド、クロルベンゼンなどのハロゲン化アルカン、アリールなどの化合物、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、プロピオン酸メチルなどの飽和カルボン酸エステル類、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。

【0038】<開環重合体の分子量>本発明において水素化反応の対象とされる開環重合体は、分子量の大きさが固有粘度(η_{inh})で0.2~5.0である範囲のものが好適である。一般的に分子量が大きくなるに従って高い水素化率を得ることが困難となるが、本発明によれば高分子量の重合体であっても比較的容易に高い水素化率を得ることができる。

【0039】開環重合体の分子量は重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても調整することができるが、より好ましくは、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン類などを反応系に共存させ、その量を変えることによって調整することが好ましい。

【0040】<水素化触媒>本発明においては、上記の一般式(1)で表されるルテニウム化合物(以下、「特定のルテニウム化合物」ともいう。)と、上記の一般式(2)で表されるアルカリ金属化合物(以下、「特定のアルカリ金属化合物」ともいう。)とを水素化触媒として用いること、並びに、前記特定のルテニウム化合物および前記特定のアルカリ金属化合物とともに、上記の一般式(3)で表される有機アルミニウム化合物(以下、「特定の有機アルミニウム化合物」ともいう。)を水素化触媒として用いることに特徴を有する。

【0041】(1)特定のルテニウム化合物

水素化触媒である特定のルテニウム化合物は、一般式

(1) $[RuH_k Q_n T_p Z_q]$ で表される化合物である。従って、本発明においては、ルテニウム金属やルテニウム金属を多孔性担体に担持させたものは用いられない。

【0042】上記の一般式(1)において、Qはフッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれた1種以上のハロゲン原子であって特に塩素原子が好ましい。Tは、CO、NOおよびCH₃COCH₂COCH₃から選ばれた1種以上の原子団を示す。また、ZはPR¹R²R³(R¹、R²、R³はそれぞれ同一もしくは異なるアルキル基、アルケニル基またはフェニル基を示す。)である。そして、kは0、1または2、nは0、1または2、pは1または2、qは2または3である。

【0043】本発明において、水素化触媒として好適に用いられるルテニウム化合物の具体例としては、例えば RuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃、RuHCl(CO)[P(C₆H₄CH₃)₃]₃、RuHCl(CO)[P(C₆H₃(CH₃)₂)₃]₃、RuHCl(CO)[P(C₄H₉)₃]₃、RuH₂(CO)[P(C₆H₅)₃]₃、RuH₂(CO)₂[P(C₆H₅)₃]₂、RuH(NO)[P(C₆H₅)₃]₃、RuH(NO)[P(C₆H₄CH₃)₃]₃、RuHCl(CH₃COCH₂COCH₃)
20
[P(C₆H₅)₃]₃

RuCl₂(CO)[P(C₆H₅)₃]₃などを挙げることができる。これらのうち、RuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃が好ましい。

【0044】これらのルテニウム化合物は純粋なものである必要はなく、不純物を含むものであってもよい。これらのルテニウム化合物の合成法については、「INORGANIC SYNTHESIS」あるいは「J. CHEM. SOC. DALTON TRANS.」, 1973, 1912に記載されている。

【0045】本発明において、上記のルテニウム化合物の使用量は、水素化されるべき開環重合体に対し、Ru金属の濃度で3~300ppmであり、好ましくは5~200ppm、特に好ましくは10~100ppmである。ルテニウム化合物の使用量が3ppmの未満の場合には反応速度が遅くなり、一方300ppmを超える場合には、水素化触媒を多量に用いることに比例した効果を得ることはできず、しかも使用に供された触媒を十分に回収することが困難となるので、コストが高いものとなる。本発明においてルテニウム化合物は予め別に調製したものを用いてもよいし、ルテニウム化合物を形成するための各原料を反応系に添加してもよい。

【0046】(2)特定のアルカリ金属化合物

水素化触媒である特定のアルカリ金属化合物は、一般式

(2) $[R^4 M^1]$ で表される化合物である。

【0047】上記の一般式(2)において、 R^4 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはフェノキシ基を示し、 M^1 はリチウム原子、ナトリウム原子またはカリウム原子を示す。

【0048】本発明において、水素化触媒として好適に用いられるアルカリ金属化合物の具体例としては、例えばエチルリチウム、プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、1, 4-ジリチオブタン、ブチルリチウムとジビニルベンゼンとの反応生成物、アルキレンジリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、イソプロペニルベンゼンジリチウム、リチウムナフタリド、トリメチルシリルリチウム、(*t*-ブチルジメチルシリル)リチウム、メトキシリチウム、エトキシリチウム、*n*-プロポキシリチウム、*i*-プロポキシリチウム、*n*-ブトキシリチウム、*sec*-ブトキシリチウム、*t*-ブトキシリチウム、ペンチルオキシリチウム、ヘキシルオキシリチウム、ヘプチルオキシリチウム、オクチルオキシリチウム、フェノキシリチウム、4-メチルフェノキシリチウム、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシリチウム、ベンジルオキシリチウム、*t*-ブチルナトリウム、フェニルナトリウム、ナトリウムナフタリド、トリメチルシリルナトリウム、メトキシナトリウム、エトキシナトリウム、*t*-ブチルカリウム、カリウムナフタリド、メトキシカリウムなどを挙げることができる。

【0049】本発明において、上記のアルカリ金属化合物の使用量は、開環重合触媒の種類・使用量、他の水素化触媒成分(ルテニウム化合物および有機アルミニウム化合物)の種類・使用量によっても異なるが、通常、水素化されるべき開環重合体100重量部に対し、0.005~5重量部であり、好ましくは0.01~3重量部、特に好ましくは0.05~1重量部である。アルカリ金属化合物の使用量が0.005重量部未満の場合には、水素化活性の十分な改良効果が得られず、一方5重量部を超える場合には、アルカリ金属化合物の過剰添加によって却って水素化活性が低下してしまう。

【0050】上記のアルカリ金属化合物は、このアルカリ金属化合物に対して不活性な有機溶媒に溶解された状態で使用することが好ましい。斯かる有機溶媒の具体例としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；およびこれらの混合物などを挙げることができる。これらのうち、特に脂肪族炭化水素が好ましい。

【0051】(3) 特定の有機アルミニウム化合物
必要に応じて、前記特定のルテニウム化合物および前記

特定のアルカリ金属化合物とともに使用される特定の有機アルミニウム化合物は、一般式(3) $[R^5 R^6 R^7 Al]$ で表される化合物である。

【0052】上記の一般式(3)において、 R^5 はアルキル基またはアリール基を示し、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同一もしくは異なるアルキル基、アリール基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子または水素原子を示す。

【0053】本発明において、水素化触媒として好適に用いられる有機アルミニウム化合物の具体例としては、例えばジメチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、フェニルアルミニウムジクロライド、(2-エチルヘキシル)アルミニウムジクロライドなどを挙げることができる。これらのうち、工業的に得られやすく、取扱が容易であるなどの観点から、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドが好ましい。

【0054】本発明において、上記の有機アルミニウム化合物の使用量は、開環重合触媒の種類・使用量、他の水素化触媒成分(ルテニウム化合物およびアルカリ金属化合物)の種類・使用量によっても異なるが、通常、水素化されるべき開環重合体100重量部に対し、0.001~5重量部であり、好ましくは0.01~3重量部、特に好ましくは0.05~1重量部である。有機アルミニウム化合物の使用量が0.001重量部未満の場合には、水素化活性の十分な改良効果が得られない場合があり、一方5重量部を超える場合には、有機アルミニウム化合物の過剰な添加によって却って水素化活性が低下してしまう。なお、開環重合触媒として有機アルミニウム化合物を使用している場合には、その残留量も含まれることとする。

【0055】有機アルミニウム化合物は、この有機アルミニウム化合物に対して不活性な有機溶媒に溶解された状態で使用することが好ましい。斯かる有機溶媒の具体例としては、アルカリ金属化合物に対する不活性溶媒として例示した脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素並びにこれらの混合物などを挙げることができる。

【0056】＜極性化合物＞本発明においては、上記の水素化触媒とともに、極性化合物、例えばテトラヒドロフラン、メタノールなどを添加することが好ましい。極性化合物を添加することにより、アルカリ金属化合物の添加に伴う溶液粘度の昇が防止され、攪拌効果を向上させることができる。なお、水素化反応溶媒として極性化合物を使用する場合には、さらに極性化合物を添加する必要はない。

【0057】＜水素化反応溶媒＞本発明による水素化反応は、水素化されるべき開環重合体が液体である場合お

よび比較的低温で溶融するものである場合には、溶媒を用いることなしに行うことが可能であるが、通常は開環重合体を溶媒に溶解し、この溶液について水素化反応を行う。

【0058】本発明の方法において使用される水素化触媒は、溶媒の種類によって反応活性が影響されないものであり、従って本発明において溶媒として用いられるものは、対象とする開環重合体を溶解ししかもそれ自体が水素化されないものであれば、いずれの溶媒であってもよい。具体的には前記開環重合反応溶媒と同様のものを挙げることができ、これらのうち、芳香族炭化水素、特にキシレン、エチルベンゼンおよびこれらの混合物などが好ましい。

【0059】水素化反応処理に付される開環重合体溶液の濃度は、特に限定されるものではないが、通常、1～80重量%であることが好ましく、更に好ましくは5～50重量%、特に好ましくは10～40重量%である。一般に、開環重合体溶液の濃度が小さい場合は経済的に不利であり、濃度が過大であると溶液の粘度が大きくなるため、反応速度が低下する傾向があるが、本発明においては、高濃度であっても比較的水素化しやすい。

【0060】<水素化反応>水素化反応の温度は通常、0～200℃とされ、好ましくは60～180℃、更に好ましくは80～170℃である。この温度が低い場合には大きい反応速度が得られず、一方温度が高過ぎると触媒が失活するおそれがあるので好ましくない。

【0061】反応系の圧力は通常、1～200 kg/cm² とされ、好ましくは2～150 kg/cm² であり、更に好ましくは5～120 kg/cm² である。圧力が低過ぎる場合には大きい反応速度が得られず、一方圧力を高くすると大きい反応速度が得られるが、装置として高価な耐圧装置が必要になるので経済的でない。反応に要する時間は、開環重合体の濃度、圧力とも関連するが、通常、10分間～100時間の範囲で選定される。

【0062】本発明において用いられるルテニウム化合物は、開環重合触媒が(a)タングステン化合物、モリブデン化合物、チタン化合物およびルテニウム化合物から選ばれる1種以上の化合物と、(b)有機アルミニウム、有機リチウム、有機スズから選ばれる1種以上の化合物とからなる場合には、この開環重合触媒によって被毒されない。従って、水素化触媒(ルテニウム化合物、アルカリ金属化合物、有機アルミニウム化合物)の各々を、開環重合反応後の重合体溶液に添加して、開環重合触媒の共存下で水素化反応を行い、水素化反応終了後に開環重合触媒と水素化触媒を同時に除去する手段を採用することができる。そしてこの場合には、重合体溶液からの開環重合触媒の除去工程、開環重合体の回収工程および開環重合体の溶媒への溶解工程などの工程が省略されるので、工業的实施において好適である。

【0063】開環重合触媒の共存下で水素化反応を行う場合、①開環重合反応終了後の重合体溶液に水素化触媒の各々を直接添加して水素化反応を行う方法と、②開環重合反応終了後の重合体溶液に活性水素化合物を添加し、その後に水素化触媒の各成分を添加して水素化反応を行う方法のいずれかが用いられる。

【0064】開環重合反応終了後の重合体溶液に水素化触媒の各々を直接添加して水素化反応を行う①の方法においては、ルテニウム化合物の添加を、アルカリ金属化合物(および有機アルミニウム化合物)の添加後、1分間～100時間経過後に行うことが肝要である。アルカリ金属化合物(および有機アルミニウム化合物)の添加前にルテニウム化合物を添加すると、水素化活性が大幅に低下することがある。

【0065】一方、開環重合反応終了後の重合体溶液に活性水素化合物を添加した後、水素化触媒の各々を添加して水素化反応を行う方法において、用いられる活性水素化合物として、水、アルコール、フェノール、アミン、カルボン酸、無機酸などを好ましく挙げることができ、特に好ましいものは水、アルコールおよびアミンである。活性水素化合物の添加量は開環重合触媒の金属に対し当量比で通常0.1～1000倍とされ、好ましくは0.5～500倍、更に好ましくは1～100倍である。活性水素化合物の添加量が過大である場合には水素化反応活性が低下することがある。

【0066】本発明においては、上述の方法のうち、開環重合反応終了後の重合体溶液に活性水素化合物を添加することなく、水素化触媒の各々を直接添加する①の方法を用いることが好ましい。

【0067】上記開環重合触媒の共存下で水素化反応を行う手段において、開環重合触媒として有機リチウム化合物(アルカリ金属化合物)が用いられている場合には、当該有機リチウム化合物が水素化触媒としての作用を有するものであるため、開環重合反応終了後の重合体溶液へのアルカリ金属化合物の添加操作を省略し、または、その添加量を少なくすることができる。

【0068】更に、上記開環重合触媒の共存下で水素化反応を行う手段において、開環重合触媒として有機アルミニウム化合物が用いられている場合には、当該有機アルミニウム化合物が水素化触媒としての作用を有するものであるため、開環重合反応終了後の重合体溶液への有機アルミニウム化合物の添加操作を省略し、または、その添加量を少なくすることができる。

【0069】<水素化触媒の除去>水素化反応の終了後、水素化触媒は吸着剤による吸着分離法、有機酸および/または無機酸の存在下に水または低級アルコールによる洗浄除去法など公知の手段により、反応溶液から分離回収される。

【0070】反応溶液から開環重合体水素化物を分離回収するためには、重合体溶液から重合体を回収する際に

通常使用される方法をそのまま用いればよく、例えば反応溶液と水蒸気を直接接触させる水蒸気凝固法、反応溶液に貧溶媒を添加して重合体を沈澱させる方法、反応溶液を容器内で加熱して溶媒を留去させる方法、ペント付押出機で溶媒を除去しながらペレット化まで行う方法などを挙げることができ、開環重合体水素化物および用いた溶媒の性質などに応じて適宜の方法を採用することができる。

【0071】本発明によって得られる開環重合体水素化物には、その目的に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、顔料などを添加することができる。その添加手段としては、水素化反応終了後の重合体溶液に添加する手段、開環重合体水素化物をペレット化する時に添加する手段などがあり特に限定されるものではない。

【0072】本発明によって得られる開環重合体水素化物は耐熱性、耐候性、耐オゾン性が大きいものであり、広範囲の用途に使用することができ、例えばレンズ、光ディスク基板、光ファイバーなどの光学材料のほか窓ガラス、自動車ガラス、フィルム、シートおよび一般成形材料として各種成形品の製造に用いることができる。

【0073】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

【0074】なお、以下の実施例および比較例において、水素化率の値は、100MHzで測定された核磁気共鳴吸収スペクトル(NMR)において、 $\delta = 4.5 \sim 6.0$ ppmの炭素-炭素二重結合に帰属されるピークが水素化反応によって減少する大きさを基礎として算出されたものである。

【0075】<開環重合体の合成例>

① 合成例1

窒素ガスで置換された反応容器内に、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン〔特定単量体〕500gと、トルエン1700mlと、1-ヘキセン〔分子量調節剤〕45gと、WC16のトルエン溶液〔開環重合触媒：WC16の10gをトルエン504mlに懸濁させた後、メタノール2.4gを加えて攪拌して調製した濃度0.05M/lの溶液〕8.5mlと、パラアルデヒドのトルエン溶液〔開環重合触媒：濃度0.1M/l〕4.3mlと、ジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液〔開環重合触媒(有機アルミニウム化合物)：濃度0.8M/l〕11mlとを加え、80℃で3時間開環重合反応を行って重合体溶液を得た。この重合体溶液を多量のメタノール中に投入して開環重合体を析出させて破碎、濾別し、洗浄および乾燥して495gの開環重合体1を得た。

② 合成例2

合成例1と同様の方法により開環重合反応を行って濃度25重量%の開環重合体溶液2を得た。

【0076】③ 合成例3

トルエンを混合キシレンに代えたこと以外は合成例2と同様の方法により開環重合反応を行い、これにメタノールを5g添加して濃度24重量%の開環重合体溶液3を得た。

【0077】④ 合成例4

窒素ガスで置換された反応容器内に、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン〔特定単量体〕350gと、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン〔特定単量体〕150gと、トルエン2000mlと、1-ヘキセン〔分子量調節剤〕7.5mlと、TiCl₄のトルエン溶液〔開環重合触媒：濃度1.0M/l〕15mlと、トリエチルアミンのトルエン溶液〔開環重合触媒：濃度0.1M/l〕20mlと、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液〔開環重合触媒(有機アルミニウム化合物)：濃度1.0M/l〕80mlとを加え、25℃で2.5時間開環重合反応を行って重合体溶液を得た。この重合体溶液を多量のメタノール中に投入して開環重合体を析出させて破碎、濾別し、洗浄および乾燥して260gの開環重合体4を得た。

【0078】⑤ 合成例5

特定単量体として8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン450gと、5-メチル-5-メトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン50gとを用いたこと以外は、合成例2と同様にして開環重合反応を行って開環重合体溶液5を得た。

【0079】⑥ 合成例6

特定単量体として8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン450gと、ジシクロペンタジエン50gとを用いたこと以外は合成例2と同様にして開環重合反応を行って開環重合体溶液6を得た。

【0080】⑦ 合成例7

1-ヘキセンの使用量を36gに変更したこと以外は、合成例2と同様にして開環重合反応を行って開環重合体溶液7を得た。

【0081】〔実施例1〕合成例1で得た開環重合体1の80gを十分乾燥した後、無水トルエン220gに溶解して重合体溶液を調製し、この重合体溶液を、電磁誘導攪拌機を備えてなる高圧オートクレーブ内に仕込み、更に、テトラヒドロフラン〔極性化合物〕20gと、ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液〔アルカリ金属化合物：濃度1.22モル/l〕1.50mlと、ジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液〔有機アルミニウム化合物：濃度0.8M/l〕1.78mlと、RuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃〔「INORGANIC SYNTHESIS VOL. 15」に従って製造したルテニウム化合物〕23mgとを添加した。次

いで、高圧オートクレーブ内に水素ガスを導入した後、攪拌しながら165℃まで昇温させた。このときの圧力は40 kg/cm²であった。この温度で4時間保って水素化反応させ、温度を室温まで戻し、水素ガスを放出させ、その後反応溶液を塩酸-メタノール溶液で凝固させ、真空乾燥して開環重合体水素化物1を得た。この開環重合体水素化物1の水素化率は99.7%であった。

【0082】〔実施例2〕合成例2で得た開環重合体溶液2の400gを、電磁誘導攪拌機を備えてなる高圧オートクレーブ内に仕込み、ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液〔アルカリ金属化合物：濃度1.22モル/l〕1.86mlを添加した。更に、テトラヒドロフラン〔極性化合物〕5.0gを添加した後、RuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃23mgを添加した。次いで、高圧オートクレーブ内に水素ガスを導入した後、攪拌下165℃まで昇温させた。このときの圧力は40 kg/cm²であった。水素ガスの供給を継続しながら、この温度および圧力で4時間保って水素化反応させ、温度を室温まで戻し、水素ガスを放出させ、その後反応溶液を塩酸-メタノール溶液で凝固させ、真空乾燥して開環重合体水素化物2を得た。この開環重合体水素化物2の水素化率は99.8%であった。

【0083】〔実施例3〕開環重合体溶液2に代えて、合成例3で得た開環重合体溶液3の400gを用い、極性化合物として、テトラヒドロフランに代えてメタノール1gを用いたこと以外は実施例2と同様の操作を行って開環重合体水素化物3を得た。この開環重合体水素化物3の水素化率は99.3%であった。

【0084】〔実施例4〕開環重合体1に代えて、合成例4で得た開環重合体4の80gを用い、RuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃の添加量を38mgに変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行って開環重合体水素化物4を得た。この開環重合体水素化物4においては、NMRによる炭素-炭素二重結合に帰属されるピークが認められず、その水素化率は99.9%以上であった。

【0085】〔実施例5〕開環重合体溶液2に代えて合成例5で得た開環重合体溶液5の400gを用い、ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液に代えてナトリウムブチラート0.18gを加えたこと以外は実施例2と同様の操作を行って開環重合体水素化物5を得た。この開環重合体水素化物5の水素化率は99.4%であった。

【0086】〔実施例6〕開環重合体溶液2に代えて合成例6で得た開環重合体溶液6の400gを高圧オートクレーブに仕込み、ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液に代えてナトリウムナフタレンのトルエン溶液（濃度

0.5M/l)4.5mlを加えたこと以外は実施例2と同様の操作を行って開環重合体水素化物6を得た。この開環重合体水素化物6の水素化率は99.5%であった。

【0087】〔実施例7〕開環重合体溶液2に代えて、合成例7で得た開環重合体溶液7の400gを用い、ルテニウム化合物としてRuH₂(CO)[P(C₆H₅)₃]₃22mgを用い、ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液の添加量を2.80mlに変更したこと以外は実施例2と同様の操作を行って開環重合体水素化物7を得た。この開環重合体水素化物7の水素化率は99.4%であった。

【0088】〔実施例8〕開環重合体溶液2に代えて、合成例7で得た開環重合体溶液7の400gを用い、ルテニウム化合物としてRuCl₂(CO)[P(C₆H₅)₃]₃24mgを用い、ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液の添加量を1.40mlに変更したこと以外は実施例2と同様の操作を行って開環重合体水素化物8を得た。この開環重合体水素化物8の水素化率は99.4%であった。

【0089】〔実施例9〕ジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液を添加しなかったこと以外は実施例1と同様の操作を行って開環重合体水素化物9を得た。この開環重合体水素化物9の水素化率は99.0%であった。

【0090】〔比較例1〕ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液およびジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液を添加しなかったこと以外は実施例1と同様の操作を行って開環重合体水素化物10を得た。この開環重合体水素化物10の水素化率は97.4%に止まった。

【0091】〔比較例2〕ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液を添加しなかったこと以外は実施例2と同様の操作を行って開環重合体水素化物11を得た。この開環重合体水素化物11の水素化率は88.2%に止まった。

【0092】以上の結果をまとめた後記表1の結果から理解されるように、特定のルテニウム化合物、特定のアルカリ金属化合物および特定の有機アルミニウム化合物からなる水素化触媒系を用いた実施例1～8によれば、水素化されるべき重合体が、炭素-炭素間二重結合の近傍に大きな原子団による基を有するテトラシクロドセン化合物の開環重合体であっても、非常に少量のルテニウムによって極めて高い水素化率で水素化することができる。

【0093】

【表1】

17

18

	仕 込 み			重合体濃度 (wt%)	Ru金属濃度 (ppm)	アルカリ金属化合物		有機Al化合物		極性化合物		水素化率 (%)	
	開 環 重 合 体 種 類	量 (g)	溶媒添加量 (g)			種 類	濃度 (%)	水素化反応系への添加	濃度 (%)	種 類	添加量 (g)		
実 施 例	1	開環重合体1	80	220	27	31	Bu-Li	0.15	添加	0.21	THF	20	99.7
	2	重合体溶液2	400	—	25	24	Bu-Li	0.15	添加せず	(0.21)	THF	5	99.8
	3	重合体溶液3	400	—	24	25	Bu-Li	0.15	添加せず	(0.22)	メタノール	1	99.3
	4	開環重合体4	80	220	27	50	Bu-Li	0.15	添加	0.21	THF	20	>99.9
	5	重合体溶液5	400	—	25	24	ナリルメチル	0.18	添加せず	(0.21)	THF	5	99.4
	6	重合体溶液6	400	—	25	24	ナリルメチル	0.34	添加せず	(0.21)	THF	5	99.5
	7	重合体溶液7	400	—	24	25	Bu-Li	0.23	添加せず	(0.22)	THF	5	99.4
	8	重合体溶液7	400	—	24	26	Bu-Li	0.11	添加せず	(0.22)	THF	5	99.4
	9	開環重合体1	80	220	27	31	Bu-Li	0.15	添加せず	(0)	THF	20	99.0
比 較 例	1	開環重合体1	80	220	27	31	—	—	添加せず	(0)	THF	20	97.4
	2	重合体溶液2	400	—	25	24	—	—	添加せず	(0.21)	THF	5	88.2

【0094】

【発明の効果】本発明の方法によれば、特定のルテニウム化合物とともに、特定のアルカリ金属化合物、または、特定のアルカリ金属化合物および特定の有機アルミニウム化合物を水素化触媒として併用しているので、特定のルテニウム化合物を単独で用いる場合よりも更に高

40 い効率で、特定のテトラシクロドデセン化合物の開環重合体を水素化することができる。従って、当該開環重合体における好適な水素化反応を非常に少ない量の貴金属触媒（ルテニウム）によって実行することができ、製造コストの点から極めて有利な製造方法である。